

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

A. Sakamoto et al.

2/11/02

Q68414

2 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 9月25日

出願番号
Application Number:

特願2001-290828

出願人
Applicant(s):

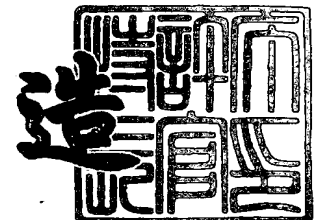
住友化学工業株式会社



2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3101322

【書類名】 特許願

【整理番号】 P153384

【提出日】 平成13年 9月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08J 9/00

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 坂本 昭宣

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 多久野 茂文

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

 【氏名】 永松 龍弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000002093

 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100093285

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 久保山 隆

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100094477

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 神野 直美

 【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

 【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 38114

【出願日】 平成13年 2月15日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 多層発泡シートの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発泡層および非発泡層を有する多層発泡シートの多層サーキュラーダイ共押出法による製造方法であって、各層の界面におけるせん断応力が 5 0 0 0 P a 以上、5 0 0 0 0 P a 以下である多層発泡シートの製造方法。

【請求項 2】

前記非発泡層の樹脂として、メルトフローレートが 5 ～ 3 0 g / 1 0 分の直鎖状プロピレン系樹脂を用いる請求項 1 記載の多層発泡シートの製造方法。

【請求項 3】

前記発泡層の樹脂として、1 9 0 ℃におけるメルトテンション (MT) と 2 3 0 ℃におけるメルトフローレート (MFR) とが下式 A を満足するプロピレン重合体を用いる請求項 1 または 2 記載の多層発泡シートの製造方法。

$$MT \geq 7.52 \times MFR^{(-0.576)} \quad \text{[式 A]}$$

【請求項 4】

前記発泡層の樹脂として、極限粘度が 5 d l / g 以上の結晶性プロピレン重合体部分 (A) を製造する工程および極限粘度が 3 d l / g 未満の結晶性プロピレン重合体部分 (B) を製造する工程を含む重合方法により得られ、樹脂全体の極限粘度が 3 d l / g 未満であり、かつ樹脂全体に占める結晶性プロピレン重合体部分 (A) の含有量が 0.05 重量%以上 35 重量%未満であるプロピレン重合体 (T) を用いる請求項 1 または 2 記載の多層発泡シートの製造方法。

【請求項 5】

層構成が非発泡層 / 発泡層 / 非発泡層の 2 種 3 層である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層発泡シートの製造方法。

【請求項 6】

層構成が非発泡層 / リサイクル層 / 発泡層 / リサイクル層 / 非発泡層の 3 種 5 層であり、前記リサイクル層が請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層発泡シートの粉碎品または該粉碎品を押出機にて脱気造粒した再生ペレットからなる非発泡

のリサイクル層である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層発泡シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は複数の層構成からなる多層発泡シートのサーキュラーダイ共押出法による製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

複数の層構成からなる多層発泡シートの製造方法としては、各層に対応する樹脂原料を複数の押出機を用いて可塑化溶融させ、各押出機から供給される溶融樹脂をダイ内で積層一体化させてダイ外へ押し出す共押出法が経済的に有利である。

特開平 7 - 1 6 9 7 1 号公報には、共押出法においてポリオレフィン系樹脂層 (A) と発泡性ポリオレフィン系樹脂層 (B) の流動性を一致させて共押出 T ダイ発泡を行うことによって、各層の幅方向の厚み分布むらが改良されることが開示されている。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

このような厚み分布むらは元来、各層の溶融樹脂を積層一体化させた後、薄くなりつつ横に広がってゆく流路を通して T ダイ出口形状となした多層溶融樹脂を T ダイ外へ押出し発泡させるというフィードブロック方式による T ダイ共押出法において、発生しがちな不良である。本発明者らは多層サーキュラーダイ共押出法により多層発泡シートを製造する方法につき検討してきたところ、通常はマルチマニホールド方式によっている多層サーキュラーダイ共押出法においては、そのような大きなスケールの不良よりも、直径数 c m 程度のうろこ状の模様が現れるという外観不良が問題となることが分かってきた。本発明の目的は、多層サーキュラーダイ共押出法により、うろこ状の外観不良が改良された多層発泡シートを製造する方法を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、発泡層および非発泡層を有する多層発泡シートが多層サーキュラーダイ共押出法による製造方法であって、各層の界面におけるせん断応力が5000Pa以上、50000Pa以下である多層発泡シートの製造方法にかかるものである。

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明における各層の界面におけるせん断応力（層界面のせん断応力）が高いと、各層の界面で層構成が乱れ、うろこ状の外観不良が発生すると考えられる。発泡層および非発泡層を有する多層発泡シートを多層サーキュラーダイ共押出法で製造するに際しては、該層界面のせん断応力としては50000Pa以下が好ましいが、45000Pa以下がより好ましく、さらには40000Pa以下が好ましい。層界面のせん断応力が低いほど、うろこ状の外観不良は低減する傾向である。

なお、層界面のせん断応力の下限値は5000Paであるが、この下限値を下回ると、生産性を損ねたり、気泡が粗大化するなど、うろこ状の外観不良以外の悪影響が懸念される。該下限値としては25000Paを超える値であることが好ましい。

層界面のせん断応力は上記範囲にて低い方が好ましいが、用途にも影響される。例えば、乱れが発生しやすい界面に接する両層に顔料等を添加した用途等であれば、層構成の乱れは隠蔽されやすく、多少の乱れは実用上問題ないこともある。

一方、高価な機能性材料を含有する層を薄く均一に表層として積層したい場合には、より低いせん断応力にすることが好ましい。

【 0 0 0 6 】

層界面のせん断応力の求め方について以下説明する。

溶融樹脂のレオロジー特性を表現する構成方程式としては下記数式1に示す指

数則流体モデルを採用する。

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad \text{[数式 1]}$$

τ : せん断応力 (Pa)、 $\dot{\gamma}$: せん断速度 (s^{-1})

K : 定数 ($Pa \cdot s^n$)、 n : 定数 (無次元)

ここで、各層の溶融樹脂に特有の定数 K および n は、加工温度におけるキャピラリーレオメーター測定を行い、実施例で示している数式 6 および 7 を用いて決定する。

つぎに、各層に用いられる溶融樹脂の定数 K および n 、ダイ形状、各層の押出量等の加工条件を用いて、多層流動解析を文献 J. Appl. Polym. Sci., 17, 1203 (1973) に基づいて行い、層界面のせん断応力を求める。

【 0 0 0 7 】

層界面のせん断応力を低下、制御するための方法としては、次の 4 つの方法の何れか、または各方法の組合せを用いることができる。

方法①全体の押出量を下げ、ダイリップにおける圧力を低下させる。

方法②リップ開度を広くし、ダイリップにおける圧力を低下させる。(ダイ径は固定であるとした場合)

方法③各層の押出量の比率を変更し、リップ壁面に接する最外層の厚みを増すなど、層界面の位置をせん断応力の低い厚み中心部に近づける。

方法④各樹脂の流動性を増す(特に最外層)。

【 0 0 0 8 】

ただし、層界面のせん断応力を低下させるための方法①は生産性を損ないやすく、ダイ内発泡が進み破泡による不良も発生しやすいという欠点も有する。方法②もダイ内発泡が進み破泡による不良が発生しやすい、また厚物に限定されやすい。方法③は、例えば、中間層の発泡体に非発泡の最外層が厚く積層された多層発泡体であり、機械物性、特に曲げ剛性が高く望まれる用途では有効な手段である。しかし、例えば、発泡体に高価な機能性材料を積層し、高付加価値を与える場合、機能性材料は極力最小厚みに抑えたい。

【 0 0 0 9 】

本発明者らは層界面のせん断応力を低下させるための方法①～④について鋭意検討を行った結果、生産性・発泡性・製品範囲の自由度を考慮し、また、様々な用途・目的に対応できる方法として、方法④、または、方法④と他の方法との組合せが最も好ましいと考えている。

方法④において、流動性を増す樹脂層としては、せん断応力の高いダイリップ壁面に接する最外層が最も効果的で適している。厚み中心部ではせん断応力は低いため樹脂層の流動性を増しても効果は少ないと考えられる。

【 0 0 1 0 】

層界面のせん断応力は各層に用いられる溶融樹脂の定数Kおよびn、ダイ形状、各層の押出量等の加工条件によって決定されるが、せん断応力の低下方法④の樹脂の流動性を増すということは、定数K値を低くすることであり、このK値の選択・制御が生産性・発泡性・製品範囲の自由度等を考慮した場合、もっとも有効な方法であると考えている。また、この方法と組み合わせて、各層の押出量の制御（方法①、方法③）、ダイ形状の制御（方法②及びダイ径）を併用することも有効である。

K値の制御方法としては、樹脂の重合条件の調整、または、重合パウダーをペレットに造粒する際に有機過酸化物を少量添加し、その添加量を調整するなど、一般にMFRの調整に用いられる公知技術を用いることができる。なお、加工時の樹脂温度で調整する方法も発泡性に悪影響をもたらさないかぎり有効である。

【 0 0 1 1 】

発泡層と非発泡層からなる複数の層構成としては、ダイ内で発生した気泡がせん断応力により破泡するのを防止するために、発泡層の位置は、（ダイ壁面から離れていて）せん断応力の低い中間層であることが好ましい。ただし、ダイ壁面に近い層であっても、少量の発泡剤を添加した低倍率の発泡層であればこの限りではない。

2種3層の構成であれば非発泡層／発泡層／非発泡層が好ましく、非発泡のリサイクル層を設けた3種5層であれば非発泡層／リサイクル層／発泡層／リサイクル層／非発泡層が好ましい。これらの層構成は機械物性も高く、表層に機能性を与えることもできるため好ましい構成である。

【 0 0 1 2 】

本発明の多層発泡シートはリサイクル可能である。リサイクル方法としては、得られた多層発泡シートを粉碎機にて粉碎し、必要に応じて粉碎品を押出機にて脱気造粒、再生ペレット化し、使用する。これら粉碎品または再生ペレットをリサイクル層用押出機に投入し、リサイクル層用の流路構造を設けた多層ダイに導入する。リサイクル層は非発泡層であり同様に、MFRは5～30 g/10分が好ましく、リサイクル層と他の層との界面におけるせん断応力は5000 Pa以上、50000 Pa以下に制御される。

【 0 0 1 3 】

本発明において発泡層や非発泡層に用いられる樹脂としてはプロピレン系樹脂が好ましく、該プロピレン系樹脂は、分岐のない無架橋の直鎖状ポリプロピレンを主成分とし、低密度ポリエチレンや高密度ポリエチレンなどのエチレン系樹脂等の他のオレフィン系樹脂を少量、例えば40重量%までブレンドして使用してもよい。

【 0 0 1 4 】

非発泡層に用いられる樹脂としては、MFRが5 g/10分以上、30 g/10分以下の直鎖状プロピレン系樹脂が好ましい。該MFRが低いと、層界面のせん断応力が高くなりやすく、うろこ状の外観不良が発生しやすい。また、該MFRが高すぎると、発泡層から非発泡層にダイ内で拡散された発泡剤ガスが非発泡層中に保持できなくなり、ガス抜けしやすくなったり、ダイ圧を十分に保持できずに気泡が粗大化するなど、うろこ状の外観不良以外の悪影響が懸念される。本発明において、うろこ状の外観不良を改良しつつ、ガス抜けを防止するには、非発泡層の樹脂としてMFRが5 g/10分以上12 g/10分以下（より好ましくは5 g/10分以上8 g/10分未満）の直鎖状プロピレン系樹脂を用いて、両側の表面に非発泡層を有し、内部に発泡層を有する多層発泡シートを、各層の界面におけるせん断応力が40000 Paを超え50000 Pa以下となる条件で、多層サーキュラーダイ共押出法により製造することが好ましい。

【 0 0 1 5 】

なお、直鎖状プロピレン系樹脂とは、通常のチーグラ－・ナッタ型触媒を用い

て、プロピレンを単独重合させて、あるいは、結晶性を失わない程度の量のエチレンおよび／または炭素原子数4～12の α -オレフィンなどのコモノマーとプロピレンとを共重合させて得られる重合体をいう。

この直鎖状プロピレン系樹脂は単独の樹脂であってもよいが、2種類以上の配合物でもよく、直鎖状プロピレン系樹脂全体のMFRが所定の範囲にあればよい。

【0016】

本発明において、発泡層に用いられる樹脂は、発泡伸長変形時に破泡しにくくするため熔融強度の高い樹脂が好ましく、190℃におけるメルトテンション(MT)と230℃におけるメルトフローレート(MFR)とが下式Aを満足するプロピレン重合体が好ましい。

$$MT \geq 7.52 \times MFR^{(-0.576)} \quad \text{[式A]}$$

【0017】

発泡層に用いられる樹脂としては、超高分子量成分を導入した下記に示すプロピレン重合体(T)がより好ましい。

すなわち、極限粘度が5dl/g以上の結晶性プロピレン重合体部分(A)を製造する工程および極限粘度が3dl/g未満の結晶性プロピレン重合体部分(B)を製造する工程を含む重合方法により得られ、樹脂全体の極限粘度が3dl/g未満であり、かつ樹脂全体に占める結晶性プロピレン重合体部分(A)の含有量が0.05重量%以上35重量%未満であるプロピレン重合体(T)である。

【0018】

前記のプロピレン重合体(T)は(A)を製造する工程および(B)を製造する工程を含む重合方法により得られる重合体である。例えば第一段階で(A)を重合した後、引き続いて第二段階で(A)を重合したと同一の重合槽で(B)を重合する回分式重合法や、2槽以上の重合槽を直列に配置し、第一段階として(A)を重合後生成物を次の重合槽へ移送し、その重合槽で第二段階として(B)を重合する連続式重合法等の方法で得られる重合体である。なお、連続式重合法の場合は、第一段階および第二段階それぞれの重合槽は1槽でも2槽以上でもよ

い。

【 0 0 1 9 】

該プロピレン重合体 (T) の溶融強度は高い方が発泡体を得る上で好ましく、かかる観点から (A) の極限粘度は 5 dl/g 以上が好ましく、 6 dl/g 以上がさらに好ましく、 7 dl/g 以上が特に好ましい。(A) の極限粘度は高いほど好ましく特に上限は制限はないが、通常は 15 dl/g 未満である。(A) の極限粘度としてより好ましくは $6 \sim 13 \text{ dl/g}$ であり、特に好ましくは $7 \sim 11 \text{ dl/g}$ である。

【 0 0 2 0 】

結晶性プロピレン重合体部分 (A) のプロピレン重合体 (T) に占める含有量は溶融強度の観点から 0.05 重量%以上が好ましく、 0.3 重量%以上がより好ましい。また伸び特性の観点から結晶性プロピレン重合体部分 (A) の量は発泡体を得るに十分な溶融強度を有している限り、少ない方が好ましく、通常は 35 重量%未満が好ましく、 20 重量%以下がより好ましい。即ち、該プロピレン重合体 (T) 中の結晶性プロピレン重合体 (A) の含有量は 0.05 重量%以上 35 重量%未満が好ましく、より好ましくは $0.3 \sim 20$ 重量%である。(A) の割合は重合時に重合条件等で所定の量に調節してもよく、溶融工程または混練工程において (B) に相当する成分を追加して (A) の量を調節してもよい。

【 0 0 2 1 】

流動性と加工性の観点から、(B) の極限粘度は 3 dl/g 未満が好ましく、さらに流動性と加工性の観点から、プロピレン重合体 (T) 全体の極限粘度も 3 dl/g 未満であることが好ましい。プロピレン重合体 (T) 全体の MFR は、 5 g/10分 以上 30 g/10分 以下の範囲が好ましい。該 MFR が高すぎると、発泡に必要な溶融張力を保持できず、低すぎると加工性への影響、具体的にはせん断による発熱、樹脂温上昇の影響が大きい。より好ましくは、 8 g/10分 以上 25 g/10分 以下の範囲が好ましい。さらに好ましくは、 10 g/10分 以上 20 g/10分 以下の範囲が好ましい。

また、発泡体の外観の観点から、プロピレン重合体 (T) 全体の分子量分布は 15 以下が好ましく、 10 未満がより好ましく、 5 以上 9 以下がさらに好ましい

。なお本発明でいう分子量分布は、重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) で評価する。

【0022】

なお連続的に重合する場合、(B) の極限粘度は (B) の製造条件を適宜設定することにより上記範囲内とすることができる。通常は極限粘度の加成性が成り立つとして、(A) と (B) とからなるプロピレン重合体 (T) の場合、最終的に得られたプロピレン重合体 (T) の極限粘度 $[\eta]_T$ と (A) の極限粘度 $[\eta]_A$ および (A)、(B) それぞれの (T) 中の含有量 (重量%) から下記数式 2 により (B) の極限粘度を求める。

$$[\eta]_B = ([\eta]_T \times 100 - [\eta]_A \times W_A) \div W_B \quad \text{[数式 2]}$$

$[\eta]_T$: プロピレン重合体 (T) の極限粘度 (dl/g)

$[\eta]_A$: 結晶性プロピレン重合体部分 (A) の極限粘度 (dl/g)

W_A : 結晶性プロピレン重合体部分 (A) の含有量 (重量%)

W_B : 結晶性プロピレン重合体部分 (B) の含有量 (重量%)

【0023】

さらに、プロピレン重合体 (T) の溶融強度の観点から、(A) の極限粘度 $[\eta]_A$ (dl/g) および含有量 W_A (重量%) が、下記数式 3 を満たすことがさらに好ましい。

$$W_A \geq 400 \times \text{EXP}(-0.6 \times [\eta]_A) \quad \text{[数式 3]}$$

W_A が上記式の範囲内であると、溶融強度の改善効果が十分であり好ましい。

【0024】

(A) および (B) は、それぞれポリプロピレン結晶構造を有する結晶性プロピレン重合体部分であり、プロピレンの単独重合体、またはプロピレンと、結晶性を失わない程度の量のエチレンおよび/または α -オレフィン等のモノマーとの共重合体为好ましい。 α -オレフィンとしては、例えば、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-ヘキセン等が挙げられる。結晶性を失わない程度の量とはモノマーの種類により異なるが、例えばエチレンの場合、共重合体中のエチレン単位の量は通常 10 重量%以下、1-ブテン等の他の α -オレフィンの場合、共重合体中の α -オレフィン単位の量は通常 30 重量%以

下である。(A)と(B)とは同一組成であっても異なってもよい。また(A)と(B)とはブロック的に結合しているものであってもよい。さらには(A)と(B)がブロック的に結合したものとそれ以外の(A)および(B)とが共存していてもよい。

【0025】

また(B)は上記以外に結晶性のプロピレン重合体(T)中に非晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体が分散している重合体も例示することができる。

【0026】

上記プロピレン重合体(T)は、例えば、Ti原子、Mg原子、ハロゲン原子を含有する固体触媒を使用して製造することができ、例えば、特開平11-228629号公報に記載の方法が挙げられる。

【0027】

本発明で用いられる発泡剤は特に限定されるものではなく、物理発泡剤として、炭酸ガス、窒素ガス、空気、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ジクロルエタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタンなどが単体または併用して使用できるが、好ましくは、窒素ガス、炭酸ガス、空気等の安全で環境にやさしい無機ガスであり、最も好ましくは炭酸ガスである。炭酸ガスはポリプロピレン系樹脂への溶解性が無機ガスの中では比較的高い点でも好ましい。炭酸ガスは7.4MPa以上、31℃以上で超臨界状態となり、樹脂への拡散、溶解性に優れた状態になる。

【0028】

化学発泡剤としては、重曹、重曹とクエン酸、クエン酸ナトリウム、ステアリン酸などの有機酸との混合物、アゾジカルボン酸アミド、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物、アゾビスブチロニトリル、バリウム・アゾジカルボキシレート、ジアゾアミノベンゼン、トリヒドラジノトリアジンなどのアゾ、ジアゾ化合物、ベンゼン・スルホニル・ヒドラジド、P, P'-オキシビス(ベンゼンスルホニル・ヒドラジド)、トルエン・スルホニル・ヒドラジドなどのヒドラジン誘導体、N, N'-ジニトロソ・ペンタメチレン・テトラミン、N, N'-ジメチル-N, N'-ジ

ニトロソ・テレフタルアミドなどのニトロソ化合物、P-トルエン・スルホン・セミカルバジド、4, 4' オキシビスベンゼンスルホンセミカルバジドなどのセミカルバジド化合物の他アジ化合物やトリアゾール化合物などが単体または併用して使用できるが、特に、重曹、クエン酸、アゾジカルボン酸アミドが好ましい。

【 0 0 2 9 】

これら物理発泡剤や化学発泡剤は単体で使用してもよいが、これらの併用も可能である。また、これら化学発泡剤の使用において、その分解温度・速度を調整するために発泡助剤を併用してもよい。例えば、アゾジカルボン酸アミド単体では分解温度が約 2 0 0 ℃ と高く、低温で加工したい場合には発泡助剤として酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、尿素などを少量添加してもよい。

なお、物理発泡の場合、特に気泡核剤を添加することが多いが、核剤としては、タルク、シリカ、珪藻土、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、ケイ酸カルシウム、ゼオライト、マイカ、クレー、ワラストナイト、ハイドロタルサイト、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、PMMA等のポリマービーズ、合成アルミノシリケートや上記の化学発泡剤を少量添加してもよい。

【 0 0 3 0 】

本発明においては、樹脂と発泡剤を複数の押出機等を用いて溶融混練を行い、該押出機に接続した多層サーキュラーダイ内で積層一体化し、大気中に共押出する。この筒状の溶融シートを、ダイ直後に設置され冷却温調されたダイ径よりも大きな円筒状のマンドレルに沿わせて冷却した後、少なくとも1箇所以上に設置されたカッターまたは刃物で筒状シートをスリットし、少なくとも1枚以上の平板状シートに切り開き、ニップロールを設けた引取機で引き取って、巻取機で巻き取って多層発泡シートを製造する。

【 0 0 3 1 】

かかる押出機としては、単軸や多軸押出機が挙げられ、また、それら複数の押出機を組み合わせたタンデム押出機も使用可能である。発泡層に用いる押出機と

しては、特に2軸押出機が好ましく、さらに、スクリー1回転あたりの押出量が多くて所定の押出量を低回転で得ることができ、スクリー回転によるせん断発熱の少ない構造が好ましい。また、スクリー本体に冷却媒体を循環させ、温調してもよい。

また、押出機とダイの間にギヤポンプを、原料供給用に定量フィーダーを設けて、ギヤポンプ入口圧力を一定に制御するため、スクリー回転数や原料供給量へフィードバックする制御システムも有効である。

さらに、押出機とダイをつなぐアダプタには、スタティックミキサーなどを挿入して樹脂温度均一化をはかるのも有効である。

物理発泡の場合、発泡用押出機は発泡剤を途中で圧入できる構造であるが、圧入位置以前には樹脂原料を十分に熔融可塑化させ、圧入以降は樹脂と発泡剤を十分に混合均一化させ、発泡に適切な樹脂温に制御できることが必要である。

【0032】

多層サーキュラーダイの流路構造としては、各層の円周方向の厚み分布を調整でき、各層がダイ先端に近いところで合流し積層される構造（即ち、マルチマニホールド方式）が好ましく、円周方向における各層の厚み分布を均一にしやすい有効である。また、ダイ内で発泡層から非発泡層に発泡剤ガスが拡散することを低減でき、非発泡層に拡散した発泡剤ガスがガス抜けして生じる外観不良も低減できるため、各層の合流点はダイ先端に近いほうが好ましい。

【0033】

また、ダイから共押出された筒状シートの内側はマンドレルにて冷却されるが、必要に応じてマンドレル円周外部にエアリングを設けてエアをシートに吹きつけて冷却を補助することも有効である。

さらに、通常、ポリプロピレン系樹脂発泡シートの表面に施される、コロナ処理、オゾン処理や帯電防止剤塗布などの表面処理を行うこともできる。

【0034】

本発明における発泡倍率や発泡シート形状は使用するダイ径、マンドレル径、樹脂、発泡剤、引取成形条件等の諸条件によって異なるが特に限定されることはなく、高倍率で層構成良好な多層発泡シートを得ることができる。

例えば、炭酸ガスを発泡剤として用いた2種3層シートの場合、発泡倍率が1.1～10倍、厚みが0.2～3mmの層構成良好な多層発泡シートを得ることができる。

ここで、発泡倍率とは多層発泡シート全体の見かけの発泡倍率を指し、発泡層のみにおける発泡倍率ではなく、厚みもシート全体の厚みを指す。

【0035】

本発明で得られる多層発泡シートには、用途に応じてシートやフィルム等の表皮材を積層貼合したり、これら多層発泡シート、または、シートやフィルム等の表皮材積層発泡シートに真空成形等の熱成形を施すことも可能である。

積層用のシートやフィルム等の表皮材としては用途に応じて公知のものを使用することができ、例えば、アルミニウムや鉄等の金属薄板、熱可塑性樹脂シート、熱可塑性樹脂フィルム、熱可塑性樹脂加飾シート、熱可塑性樹脂加飾フィルム、熱可塑性樹脂発泡シート、紙、合成紙、不織布、織布、麻、ガラスウール、カーペット等が挙げられる。

【0036】

例えば、食品用途であれば、10～100 μ m厚みのポリプロピレン系樹脂フィルムや気体バリア樹脂フィルムを貼合することが多い。バリア樹脂としては、EVOH（エチレン・ビニルアルコール共重合体）、PVDC（ポリ塩化ビニリデン）、PVA（ポリビニルアルコール）、PA（ポリアミド）などを使用することができる。なお、これら気体バリア樹脂は単体または混合して使用してもよいし、単体のフィルムを2種類以上、積層して使用してもよい。

【0037】

また、自動車内装材用途であれば、不織布、織布、麻、ガラスウール、カーペット等を貼合することが多い。他に包装用途、例えば、箱の仕切り板として使用する場合には、内容物保護のため、高倍率発泡シートのような緩衝シートを貼合してもよい。

【0038】

表皮材の貼合方法は特に限定されることはなく、例えば、①接着剤を発泡シート表面に塗布して貼合する方法、②接着樹脂フィルムがラミネートされたシート

やフィルムを用い、その接着樹脂フィルム面を加熱溶融させて発泡体と貼合する方法、③接着剤や接着樹脂フィルムを使用せず、ヒーターや熱風などを用いて直接互いの表面を溶融させて貼合する方法、④溶融樹脂を表皮材と発泡シートの間を押出しラミネートして貼合する方法等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

熱成形としては、真空成形や熱罫線加工が挙げられるが、特に限定されることはない。本発明の発泡シートは層構成や厚み分布良好で、気泡微細であるため、熱成形性に優れている。

【 0 0 4 0 】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はその主旨を損なわない限り、これらの例に何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例で用いた評価方法について以下に示す。

【 0 0 4 1 】

(1) 重合体の極限粘度

ウベローデ型粘度計を用いて135℃テトラリン中で測定を行った。なお、結晶性プロピレン重合体部分(B)の極限粘度は結晶性プロピレン重合体部分(A)および全体のプロピレン重合体(T)の極限粘度より明細書中に記載の計算式より求めた。

【 0 0 4 2 】

(2) 分子量分布

G. P. C. (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)により、下記条件で測定した。なお分子量分布は重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)で評価した。

機種：150CV型(ミリポアウォーターズ社製)

カラム：Shodex M/S 80

測定温度：145℃

溶媒：オルトジクロロベンゼン

サンプル濃度：5mg/8mL

検量線は標準ポリスチレンを用いて作成した。この条件で測定された標準ポリスチレン (NBS 706 : $M_w/M_n = 2.0$) の M_w/M_n は 1.9 ~ 2.0 であった。

【0043】

(3) MFR

JIS K7210 に準拠し、温度 230℃、荷重 2.16 kgf で測定した。

【0044】

(4) メルトテンション (MT)

東洋精機社製メルトテンションテスター MT-501D3 型を用いて、サンプル量 5 g、余熱温度 190℃、余熱時間 5 分間、押出速度 5.7 mm/分で、長さ 8 mm、直径 2 mm のオリフィスからストランドを押し出し、該ストランドを直径 50 mm のローラーを用いて巻取速度 100 rpm で巻き取ったときの張力を、メルトテンション (MT) として測定した (単位 = g)。

【0045】

(5) 定数 K、n、および層界面のせん断応力の算出方法

各層に用いられる樹脂について、東洋精機社製キャピラリーレオメーター CAPIROGRAPH 1B を用いて定数 K、n を求めた。内径 0.955 cm のバレルおよび、長さ 4 cm、内径 0.1 cm のオリフィスを用いて、加工温度と同一の温度で 0.2、0.5、1、2、5、10、20、または 50 cm/分の各ピストン速度にて樹脂を押し出し、樹脂圧力 P (Pa) を測定した。その樹脂圧力 P (Pa) および吐出量 Q (cc/s) を両対数プロットし、直線回帰を行い、下記数式 4 を用いて N および η を算出し、数式 6、7 にて K、n を求めた。

$$\log(P) = \log(2L/r^{(N+3)/N}) + (1/N) \log((N+3)\eta/\pi) + (1/N) \log(Q) \quad [\text{数式 4}]$$

なお、上記数式 4 において、L はオリフィスの長さ (4 cm) であり、r はオリフィス内径の半径 (0.05 cm) であり、Q は下記数式 5 で求められる。

$$Q = \pi R^2 V \quad [\text{数式 5}]$$

上記数式 5 において、R はバレル内径の半径 (0.4775 cm) であり、V

はピストン速度を単位 cm/s に換算した値である。

$$K = \eta^{1/N} \quad \text{[数式 6]}$$

$$n = 1/N \quad \text{[数式 7]}$$

つぎに、これら各層の定数 K 、 n 、ダイ形状、各層の押出量等の加工条件を用いて、多層流動解析を文献 J. Appl. Polym. Sci., 17, 1203 (1973) に基づいて行い、層界面のせん断応力を計算した。

【0046】

(6) 発泡倍率

J I S K 7 1 1 2 に準拠し、水中置換法による測定方法を使用し発泡体の密度 ρ_f を求めた。発泡倍率は未発泡の熱可塑性樹脂の密度 ρ_s を ρ_f で割ったものである。実施例ではポリプロピレン系樹脂を使用しているが、 $\rho_s = 0.9 \text{ g/cc}$ として発泡倍率を算出した。

【0047】

(7) 発泡体外観

うろこ状外観不良およびガス抜けに関する不良について、目視判定で◎、○、×の3段階評価とした。◎は不良無し、○は実用上問題なし、×は実用上問題ありとした。

【0048】

[参考例 1] (ポリプロピレン系樹脂 PP 1 の製造)

[1] (固体触媒成分の合成)

攪拌機付きの 200 リットル SUS 製反応容器を窒素で置換した後、ヘキサン 80 リットル、テトラブトキシチタン 6.55 モル、フタル酸ジイソブチル 2.8 モル、およびテトラエトキシシラン 98.9 モルを投入し均一溶液とした。次に濃度 2.1 モル/リットルのブチルマグネシウムクロリドのジイソブチルエーテル溶液 51 リットルを、反応容器内の温度を 5℃ に保ちながら 5 時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後室温でさらに 1 時間攪拌した後室温で固液分離体ルエン 70 リットルでの洗浄を 3 回繰り返した。

次いで、スラリー濃度が 0.6 Kg/リットルになるようにトルエンを加えた後、 n -ブチルエーテル 8.9 モルと四塩化チタン 274 モルの混合液を加え、

さらにフタル酸クロライドを20.8モル加えて110℃で3時間反応を行った。反応終了後、95℃でトルエンでの洗浄を2回行った。

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、フタル酸ジイソブチル3.13モル、n-ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、105℃で1時間反応を行った。反応終了後同温度で固液分離した後、95℃でトルエン90リットルでの洗浄を2回行った。

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、n-ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90リットルでの洗浄を3回行った。

次いで、スラリー濃度を0.6Kg/リットルに調整した後、n-ブチルエーテル8.9モルおよび四塩化チタン137モルを加え、95℃で1時間反応を行った。反応終了後、同温度で固液分離し同温度でトルエン90リットルでの洗浄を3回行った後、さらにヘキサン90リットルでの洗浄を3回した後減圧乾燥して固体触媒成分11.0Kgを得た。

固体触媒成分はチタン原子1.9重量%、マグネシウム原子20重量%、フタル酸エステル8.6重量%、エトキシ基0.05重量%、ブトキシ基0.21重量%を含有し、微粉のない良好な粒子性状を有していた。

【0049】

[2] (固体触媒成分の予備活性化)

内容積3リットルのSUS製、攪拌機付きオートクレーブに十分に脱水、脱気処理したn-ヘキサン1.5リットル、トリエチルアルミニウム37.5ミリモル、t-ブチル-n-プロピルジメトキシシラン3.75ミリモル、上記[1]で得られた固体触媒成分15gを添加し、槽内温度を5~15℃に保ちながらプロピレン15gを30分かけて連続的に供給して予備活性化を行った。

【0050】

[3] (結晶性プロピレン重合体部分(A)の重合)

SUS製の内容積300リットルの重合槽において、重合温度60℃、重合圧力27kg/cm²Gを保持するように液状プロピレンを57kg/hで供給し

ながら、トリエチルアルミニウム 1.3 ミリモル/h、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン 0.13 ミリモル/h および予備活性化された固体触媒成分 0.51 g/h を連続的に供給し、水素の実質的非存在下でプロピレン重合を行い、2.0 kg/h の重合体を得られた。この時の重合体生成量は触媒 1 g 当たり 3920 g であり、その一部をサンプリングして分析した結果、極限粘度は 7.7 dl/g であった。得られた重合体はそのまま第二槽目に連続的に移送した。

【0051】

〔4〕（結晶性プロピレン重合体部分（B）の重合）

内容積 1 m³ の攪拌機付き流動床反応器において、重合温度 80℃、重合圧力 18 kg/cm² G、気相部の水素濃度 8 vol % を保持するようにプロピレンおよび水素を供給しながら、第一槽目より移送された触媒含有重合体およびトリエチルアルミニウム 60 ミリモル/h、*t*-ブチル-*n*-プロピルジメトキシシラン 6 ミリモル/h を供給しながらプロピレン重合を連続的に継続することにより 18.2 kg/h の重合体を得られた。この重合体の極限粘度は 1.9 dl/g であった。

以上の結果から（B）の重合時の重合体生成量は触媒 1 g 当たり 31760 g であり、第一槽目と第二槽目の重合重量比は 11 : 89 であり、（B）の極限粘度は 1.2 dl/g と求められた。

【0052】

〔5〕（重合体のペレット化）

この重合体粉末 100 重量部に対して、ステアリン酸カルシウム 0.1 重量部、商品名 イルガノックス 1010（チバガイギー社製）0.05 重量部、商品名 スミライザー BHT（住友化学工業社製）0.2 重量部を加えて混合し、230℃で熔融混練し、メルトフローレート（MFR）が 12 g/10 分、分子量分布（ M_w/M_n ）が 8.0 のペレット（ポリプロピレン系樹脂 PP1）を得た。このペレットのメルトテンション（MT）を測定したところ、4.7 g であり、〔式 A〕の右辺 $7.52 \times MFR^{(-0.576)}$ は 1.80 となり、〔式 A〕を満足していた。

【 0 0 5 3 】

〔実施例 1〕（押出發泡試験）

下記に示す方法にて中間層に発泡層を、その両面に非発泡層を設けた 2 種 3 層のポリプロピレン系樹脂製多層発泡シートを作成した。

発泡層用押出機として先端にギアポンプを設けた 6 5 m m Φ 同方向回転 2 軸押出機 ($L/D=41.5$ 、 L はスクリュウ有効長さ、 D はスクリュウ径) を、非発泡層用押出機として 6 0 m m Φ 単軸押出機 ($L/D=30$) を使用し、これら押出機に 2 3 0 m m Φ 多層サーキュラーダイ (外リップ半径 $r_2=11.710$ c m、内リップ半径 $r_1=11.515$ c m、リップ開度 $r_2-r_1=0.195$ c m) を接続した装置を使用した。

上記参考例 1 [5] で得られたポリプロピレン系樹脂 P P 1 (MFR=12) 7 0 重量部と低密度ポリエチレン P E 1 (住友化学工業 (株) 製、スミカセン G 2 0 1) 3 0 重量部の配合物に対して、気泡核剤 (日本ベーリンガーインゲルハイム (株) 製、ハイドロセロール C F 4 0 E) を 1 P H R ブレンドした原料樹脂を定量フィーダーを経て発泡層用押出機ホッパーに投入して溶融混練を行い、溶融が進んだ位置 ($L/D=20$) で液化炭酸ガス 0. 8 P H R をダイヤフラム式定量ポンプを用いて高圧で注入した。原料樹脂と炭酸ガスを十分溶融混練したのち、1 8 5 $^{\circ}$ C に冷却・調整し、吐出量 1 1 0 K g / h (4 0. 7 c c / s、但し溶融樹脂の密度を 0. 7 5 g / c c とした) でギアポンプを用いて安定して多層ダイに導入した。一方、ポリプロピレン系樹脂 P P 2 (住友化学工業 (株) 製、ノーブレン A W 1 6 1 C (MFR=8)) を定量フィーダーを経て非発泡層用押出機ホッパーに投入して溶融混練を行い、1 8 5 $^{\circ}$ C に冷却・調整し、吐出量 3 3 K g / h (1 2. 2 c c / s、但し溶融体の密度を 0. 7 5 g / c c とした) で多層ダイに導入した。多層ダイから押出した円筒状発泡シートを直後に設置したチラー冷却温調された外径 7 0 0 ϕ マンドレルによりブローアップするとともに冷却し、その後この円筒状発泡シートに左右からカッターでスリットを入れ、円筒を平板状に切り開いて上下 2 枚の約 1 1 0 0 m m 幅の平板状シートとし、各々のシートをニップロールを備えた引取機で 3. 9 m / 分の速度で引取ったのち、2 軸ターレット電動反転式巻取機にて巻き取った。

【 0 0 5 4 】

次に、加工温度である 1 8 5 ℃におけるキャピラリーレオメーター測定を行い、定数 K 、 n を求めたところ、PP1 と PE1 の上記配合物の K は 4 7 4 0 ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)、 n は 0. 5 0 0 (－) であり、PP2 の K は 8 5 0 0 ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$)、 n は 0. 3 7 7 (－) であった。また、層界面のせん断応力を計算したところ 3 6 1 0 0 (Pa) であった。

得られた発泡シートは、発泡倍率 3. 7 倍、厚み 1. 0 mm、うろこ状外観は ○ であり、気泡微細で良好なシートであった。

【 0 0 5 5 】

[実施例 2 および比較例 1]

異なる非発泡層樹脂を使用し、実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 1 にまとめた。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

	非発泡層樹脂			層界面の せん断応力	うろこ 状外観	ガス 抜け	発泡 倍率	厚み
	種類	K	n					
	—	$\text{Pa} \cdot \text{s}^n$	—	Pa	—	—	—	mm
実施例 1	PP2	8500	0.377	36100	○	○	3.7	1.0
実施例 2	PP3	5910	0.407	30140	◎	○	3.7	1.0
比較例 1	PP4	16230	0.342	51560	×	◎	3.7	1.0

注 1) 非発泡層樹脂

PP2 : 住友化学工業 (株) 製、ノーブレン AW161C (MFR=8)

PP3 : 住友化学工業 (株) 製、ノーブレン AY161C (MFR=15)

PP4 : 住友化学工業 (株) 製、ノーブレン AH161C (MFR=3)

【 0 0 5 7 】

[実施例 3 および 4]

実施例 3 および 4 では、非発泡層樹脂としてそれぞれ 2 種類および 3 種類の樹脂を配合したものをを用いた以外は実施例 1 と同様に実施し、その結果を表 2 にまとめた。

実施例 3 では P P 2 を 7 0 重量部および P E 1 を 3 0 重量部で配合したものを非発泡層樹脂として使用した。

実施例 4 では P P 2 を 4 9 重量部、P P 4 を 2 1 重量部、および P E 1 を 3 0 重量部配合したものを非発泡層樹脂として使用した。この P P 2 と P P 4 の直鎖状ポリプロピレン系樹脂全体（4 9 対 2 1 重量比）の M F R は 6 であり、また、非発泡層樹脂の加工温度は 1 8 5 °C から 2 0 0 °C に変更して実施した（実施例 4 のみ）。

【 0 0 5 8 】

【表 2】

	非発泡層樹脂			層界面のせん断応力	うろこ状外観	ガス抜け	発泡倍率	厚み
	種類	K	n					
	—	Pa · s ⁿ	—	P a	—	—	—	mm
実施例 3	PP2/PE1	11970	0.353	43080	○	◎	3.7	1.0
実施例 4	PP2/PP4/PE1	10818	0.361	41070	○	◎	3.7	1.0

【 0 0 5 9 】

【発明の効果】

本発明における多層発泡シートが多層サーキュラーダイ共押出法による製造方法は、ダイ内における層界面のせん断応力を制御し、層構成を安定化させることによって、多様な樹脂原料や加工条件においても層構成良好な多層発泡シートを提供することができる。特に、薄物高倍率の多層発泡シートの製造に適している。多層発泡シートはその軽量性、断熱性等を活かして、包装、食品容器、文具、建材、自動車内装材等に使用され、層構成を適宜選択することで、機械物性・機能性の向上、他物品との貼合性向上等の高付加価値化が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 多層サーキュラーダイ共押出法により、うろこ状の外観不良が改良された多層発泡シートを製造する方法を提供すること。

【解決手段】 発泡層および非発泡層を有する多層発泡シートの多層サーキュラーダイ共押出法による製造方法であって、各層の界面におけるせん断応力が5000Pa以上、50000Pa以下である多層発泡シートの製造方法。前記非発泡層の樹脂として、メルトフローレートが5～30g/10分の直鎖状プロピレン系樹脂を用いる該多層発泡シートの製造方法。前記発泡層の樹脂として、190℃におけるメルトテンション(MT)と230℃におけるメルトフローレート(MFR)とが下式Aを満足するプロピレン重合体を用いる該多層発泡シートの製造方法。

$$MT \geq 7.52 \times MFR^{(-0.576)} \quad \text{[式A]}$$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-290828
受付番号	50101404615
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 9月28日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100094477
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	神野 直美

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名	住友化学工業株式会社